

Prior Art:

for Publication No.: DE 103 17 793.0-34:

Examination Report:

DE 197 29 891 A1

This equipment modifies plastic surfaces. It is novel in that a material flowing at constant speed (the medium), is accelerated onto the plastic surface, to improve adhesion to other materials. Also claimed is the corresponding process.

DE 42 40 569 A1

The invention relates to a manufacturing method for a plastic-metal composition with good adhesive strength, in particular a potentiometer/conducting-track system with a plastics paste/carbon-material (thick-film) potentiometer to be applied to a conducting track. The aim is to achieve greatest possible adhesion between the potentiometer track of the potentiometer and the conducting track. For this purpose it is envisaged that, before applying the potentiometer, preferably a thick-film potentiometer, the conducting track is provided with a defined microroughness in the region of the potentiometer track.

DE 39 32 017 A1

Electrically conductive structures, such as printed circuit boards, with integrated self-contained connection and plug regions are obtained by the known (semi)-additive method. Both the tracks and the connection and plug regions are metallized in a single operation, and the metallic coating is deposited in these regions with a very low adhesive strength so that it can be readily detached from the surface of the substrate without damaging the latter.

DE 43 28 883 C2

Polyamide (nylon) mouldings are prepared by pretreatment followed by activation with noble-metal compounds from subgroup 1 and/or 8 of the Periodic Table. The pretreatment is carried out in a liquid comprising a dihydric or polyhydric alcohol having a flashpoint of ≥ 100 DEG C, a halide from main groups 1 to 3 of the Periodic Table, an inorganic or organic acid and optionally water.

DE 197 36 449 A1

The invention relates to a composite composed of a plastic substrate and a thin, continuous metal-containing layer, characterised in that the metal-containing layer is ductile, adheres firmly to the plastic substrate, has a thickness of $< 2 \mu\text{m}$ and is composed of a compound corresponding to the formula MaObCxNyBz wherein: M means one or more metals from the

group comprising Ti, Ta, Nb, Zr and Hf, $a=0.025$ to 0.9 $b=0.025$ to 0.7 $x=0.2$ to 0.9 $y=0$ to 0.7 $z=0$ to 0.7 $a+b+x+y+z=1$ provided that the value of a , starting from the substrate surface, increases from a value approximating zero towards to the layer surface, and at least 50% of the carbon atoms at the base of the layer are bound to other carbon atoms by C-C bonds.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 28 883 C 2

⑤① Int. Cl.⁸:
C 23 C 18/20
C 08 L 77/00
C 08 J 7/02
C 08 J 7/12

②① Aktenzeichen: P 43 28 883.9-45
②② Anmeldetag: 27. 8. 93
②③ Offenlegungstag: 2. 3. 95
②④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 8. 98

DE 43 28 883 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Wolf, Gerhard-Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 41541
Dormagen, DE; Sirinyan, Kirkor, Dipl.-Chem. Dr.,
51467 Bergisch Gladbach, DE; Giesecke, Henning,
Dipl.-Chem. Dr., 51063 Köln, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	29 46 343 C2
DE	31 48 280 A1
DE	31 37 587 A1
DE	20 22 109 A1
EP	1 46 723 B1

⑤④ Verfahren zur Vorbereitung von Polyamidformteilen für die nachfolgende stromlose Metallisierung

⑤⑦ Verfahren zur Vorbereitung von Formteilen aus Polyamiden für die nachfolgende haftfeste stromlose Metallisierung, bestehend aus einer Vorbehandlung der Formteile in einer Lösung von Halogeniden von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems in einem nicht ätzenden, organischen Quellmittel für Polyamide und aus der nachfolgenden Aktivierung der Formtelloberflächen mit einem an sich bekannten Aktivierungssystem aus Elementen der 1. und/oder 8. Nebengruppe des Periodensystems, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht ätzende organische Quellmittel zwei- oder mehrwertige Alkohole mit einem Flammpunkt $\geq 100^\circ\text{C}$ und ein Zusatz einer anorganischen oder organischen Säure und gegebenenfalls Wasser eingesetzt werden.

DE 43 28 883 C 2

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein schonendes Verfahren zur Vorbereitung von Formteilen aus synthetischem Polyamid für die nachfolgende haftfeste stromlose Metallbeschichtung, die durch galvanische Metallisierung ergänzt werden kann.

Dieses Verfahren besteht aus einer Vorbehandlung der Formteile aus Polyamid in einer Lösung von Halogeniden von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems in einem nicht ätzenden, organischen Quellmittel für Polyamide und aus der nachfolgenden Aktivierung der Formteilerflächen mit einem bekannten Aktivierungssystem, wobei das nicht ätzende organische Quellmittel aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol besteht, der einen Zusatz einer anorganischen oder organischen Säure und gegebenenfalls Wasser enthält.

Es ist allgemein bekannt, daß die für zahlreiche Kunststoffgegenstände übliche Vorbehandlung durch Ätzen mit stark oxidierenden Säuren für Polyamidsubstrate ungeeignet ist.

Es ist deshalb bereits vorgeschlagen worden (vgl. DE-A 29 46 343), das Polyamidsubstrat zunächst mit einer wäßrigen alkalischen Lösung mit einem pH-Wert von mindestens etwa 10 bei erhöhter Temperatur vorzubehandeln, bevor mit einer organischen Säure geätzt wird. Für den letzten Schritt wurden vorzugsweise Trichlor- und Trifluoressigsäure eingesetzt, deren Handhabung wegen ihrer Flüchtigkeit und hohen Toxizität aufwendige Arbeitsschutzmaßnahmen erfordert. Darüber hinaus führt diese immer noch sehr drastische Vorbehandlungsmethode zu einer nicht reversiblen Verschlechterung der wichtigsten mechanischen Eigenschaften der Polyamidformkörper. Gemäß DE-A 31 37 587 wird der Versuch unternommen, diese Nachteile dadurch zu beheben, daß man die Polyamidformteile mit einem Gemisch aus wasserhaltiger Säure und einem wasserlöslichen, auf Polyamide quellend wirkenden organischen Lösungsmittel vorbehandelt. Es zeigte sich jedoch, daß auch dieses Ätzverfahren die Polyamidformkörper derart schädigt, daß diese für zahlreiche Zwecke nicht einsetzbar sind.

In der DE-A 20 22 109 wird ein Verfahren zur Vorbehandlung von zu metallisierenden Kunststoff-Formkörpern beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Kunststoff in Anwesenheit eines ihn (an)lösenden oder anquellenden Lösungsmittels mit einem gelösten Metallsalzkomplex behandelt. Als Kunststoff wird auch Polyamid erwähnt. Bei den Komplexsalzen handelt es sich im wesentlichen um Komplexe des Dimethylsulfoxids mit LiCl , SnCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , Hg_2Cl_2 , MnCl_2 , AgNO_3 , u. a. Als Aktivatorlösung wird beispielhaft nur eine ammoniakalische Silbernitratlösung beschrieben. Bei der Nacharbeitung dieser Methode wurden jedoch nur Metallaufgaben mit ungenügender Haftfestigkeit erzielt. Auch führen die AgNO_3 -aktivierten Substrate oft zum Zusammenbrechen der Metallisierungsbäder.

Aus EP-A 00 81 129 (Beispiele 11 und 12) ist schließlich ein Verfahren zur Vorbehandlung von Polyamidformteilen bekannt, bei dem das Substrat zunächst mit Natronlauge entfettet, anschließend mit einer Aktivierungslösung, enthaltend Methanol (und ggf. Methylenchlorid), CaCl_2 und einem Palladiumdichlorid-Olefin-Komplex aktiviert und nach dem Spülen mit Methanol und Trocknen in ein stromlos arbeitendes Metallisierungsbad eingebracht wird.

Ferner geht aus EP-A 146 723 und EP-A 146 724 hervor, daß man Polyamid-Spritzgußteile in alkoholischen Lösungen, die zusätzlich Edelmetallkomplexe oder Edelmetall-Lösungen in Kombination mit den in der DE-A 20 22 109 angegebenen Salzen enthalten, für eine nachfolgende Metallisierung aktivieren kann.

Diese an sich sehr eleganten Methoden haben allerdings den Nachteil, daß sie den Einsatz von gesundheitsschädlichen oder bei Raumtemperatur leicht brennbaren Lösemittelsystemen erfordern.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, ein neues umweltverträgliches, technisch einfach zu handhabendes Vorbehandlungssystem mit einem Flammpunkt $\geq 100^\circ\text{C}$ zur nachfolgenden Aktivierung für die stromlose naßchemische Metallisierung von Polyamid-Spritzgußteilen zur Verfügung zu stellen, welches sich zur Abscheidung von sehr gut haftenden Metallaufgaben auf Polyamid-Spritzgußteilen eignet, ohne mit den Nachteilen der genannten Verfahren des Standes der Technik behaftet zu sein.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man diese Nachteile weitgehend vermeiden und zu gut haftenden Metallbeschichtungen auf Polyamidformteilen gelangen kann, ohne deren mechanische Eigenschaften, wie Kerbschlagzähigkeit, Schlagzähigkeit und Festigkeit negativ zu beeinflussen, wenn man die Formteile in einer Lösung von Halogeniden von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems in einem nicht ätzenden, organischen Quellmittel für Polyamide vorbehandelt, wobei das nicht ätzende organische Quellmittel für Polyamide aus einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol besteht und einen Zusatz einer anorganischen oder organischen Säure und gegebenenfalls Wasser enthält, und anschließend die Formteile mit einem an sich bekannten Aktivierungssystem aktiviert.

Geeignete Halogenide von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe sind die Fluoride, Chloride und Bromide, insbesondere die Chloride; bevorzugt sind LiCl , BeCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 und AlCl_3 . Diese Salze können einzeln eingesetzt werden, es können aber auch Gemische verschiedener Salze Verwendung finden. Ganz besonders bevorzugt ist CaCl_2 .

Die Menge des eingesetzten Salzes oder der eingesetzten Salze beträgt 2–15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3–12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vorbehandlungslösung.

Geeignete nicht ätzende organische Quellmittel gemäß der vorliegenden Erfindung sind zwei- oder mehrwertige Alkohole mit einem Flammpunkt von $\geq 100^\circ\text{C}$, wie Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Diethylenglykol und Glycerin. Ethylenglykol ist das bevorzugte Quellmittel. Diese Quellmittel werden in Mengen zwischen 60 und 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vorbehandlungslösung, eingesetzt, in bevorzugter Weise in Mengen von 65–85 Gew.-%.

Geeignete Säuren gemäß der vorliegenden Erfindung sind nicht oxidierende anorganische und organische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Propionsäure, C_1 – C_{16} -Sulfonsäuren, wie Benzolsulfonsäure, Chlorbenzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Dodecylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure. Die Kombination von Halogeniden und Säuren, die zu Ausfällungen in der Vorbehandlungslösung/-flüssigkeit führen, sind erfindungsgemäß ausgeschlossen.

Die Verwendung der anorganischen Säuren im Rahmen der genannten ist bevorzugt, wobei der Einsatz von wäßriger 20–37%iger Salzsäure besonders bevorzugt

ist.

Die Säure wird in Mengen von 1–10, bevorzugt von 2–6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vorbehandlungslösung und gerechnet als wasserfreie Verbindung, eingesetzt.

Die Vorbehandlungslösung enthält bevorzugt möglichst viel des nicht ätzenden organischen Quellmittels und möglichst wenig Wasser. Die Wassermenge wird auf die Menge reduziert, die für die Mitverwendung der oben beschriebenen Halogenide und der Säuren unter Erreichung einer homogenen einphasigen Vorbehandlungsflüssigkeit unbedingt erforderlich ist. In vielen Fällen ist es sogar möglich, ganz auf die Mitverwendung von Wasser zu verzichten. Die Beschränkung der Wassermenge auf das Minimum wirkt sich positiv auf die Qualität der haftesten Metallbeschichtung aus, beispielsweise ist eine besondere Gleichmäßigkeit der Metallabscheidung zu beobachten. Die Wassermengen betragen demnach 0–30, vorzugsweise 0–20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vorbehandlungsflüssigkeit. Für den Fall der Mitverwendung von Wasser beträgt dessen Menge 5–30, bevorzugt 10–20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Vorbehandlungsflüssigkeit. Auf diese Wassermenge wird etwaiges Kristallwasser der Halogenide und Verdünnungswasser der Säuren angerechnet. Für den Fall, daß kein Wasser mitverwendet wird, wird die für das Wasser angegebene Menge der Menge des zwei- oder mehrwertigen Alkohols zugeschlagen.

Ein typischer Ansatz der Vorbehandlungsflüssigkeit wird erhalten, wenn 64 Gew.-Teile wasserfreies CaCl_2 in 100 Vol.-Teilen Wasser gelöst werden und dann zusammen mit 100 Vol.-Teilen HCl konz. in 800 Gew.-Teile Glykol eingetragen werden. Jedoch löst sich wasserfreies CaCl_2 auch ohne Mitverwendung von Wasser in Glykol.

Die Intensität der Vorbehandlungswirkung dieser Mischung ist abhängig von der Temperatur und von der Verweilzeit der Teile im Bad. Da die Vorbehandlungswirkung auf Polyamid-Spritzgußteile aufgrund der Art und Provenienz des Polyamids, aufgrund unterschiedlicher Geometrien der Teile und auch aufgrund unterschiedlicher Spritzbedingungen sehr unterschiedlich sein kann, müssen für das jeweilige Produkt die geeigneten Verfahrensbedingungen eingestellt werden. Vorversuche hierzu sind dem Fachmann jedoch geläufig.

Die günstigsten Verfahrensparameter zur Regulierung der Vorbehandlungswirkung sind Temperaturen im Bereich zwischen Raumtemperatur und 40°C und Verweilzeiten im Bad, die in weiten Grenzen z. B. zwischen 3 und 30 Min. variiert werden können. Zur Regulierung der Vorbehandlungswirkung kann auch die HCl Konzentration variiert werden.

Nach der erfindungsgemäßen Behandlung in dem Vorbehandlungsbad folgen ein oder mehrere Spülgänge, dann folgt das Aktivieren mit einem geeigneten Aktivator aus Edelmetallverbindungen der 1. und/oder 8. Nebengruppe des Periodensystems (Mendelejeff), nach einem weiteren Spülgang das auf die Aktivierung abgestimmte reduzierende Beschleunigen und nach einem weiteren Spülgang folgt schließlich die Abscheidung einer dünnen elektrisch leitenden Metallschicht in einem stromlosen Nickel- oder Kupferbad. Aktivieren, Beschleunigen und Aufbringen der ersten stromlos abgeschiedenen Metallschicht gehören zum Stand der Technik und sind beispielsweise in EP-A 146 723 und EP-A 146 724 eingehend beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfah-

rens wird bei den Folgeschritten Aktivieren, Beschleunigen und den Spülschritten ebenfalls das nicht ätzende, organische Lösemittel verwendet, bevorzugt wird Glykol eingesetzt. Der Vorteil, der sich hieraus ergibt, besteht darin, daß die wasseraufnahmefähigen Polyamid-Spritzgußteile nicht in dem Maße wie bisher während des Vorbehandlungsprozesses dem Wasser ausgesetzt sind. Dieser Vorteil wirkt sich sehr positiv auf die Qualität der haftesten Metallbeschichtung aus, beispielsweise ist eine besondere Gleichmäßigkeit der Metallabscheidung zu beobachten.

Ein typisches Aktivatorbad enthält 0,7 Gew.-Teile PdCl_2 in 1000 Volumenteilen Glykol. Natürlich kann auch ein anderes Lösemittel aus der Reihe der nicht ätzenden Quellmittel für Polyamide, die oben beschrieben sind, eingesetzt werden. Jedoch ist auch hier Glykol besonders bevorzugt. Darüber hinaus kann die Menge des eingesetzten PdCl_2 variieren, wobei eine untere Grenze von 0,25 Gew.-Teilen (bez. auf 1000 Vol.-Teile Lösemittel) nicht unterschritten wird.

Ein Beschleuniger-Bad kann beispielsweise aus 1,5 Gew.-Teilen Dimethylaminboran (krist.), 1,5 Gew.-Teilen NaOH -Plätzchen und 1000 Vol.-Teilen Glykol bestehen. Selbstverständlich können auch andere Reduktionsmittel und auch in anderen Konzentrationen eingesetzt werden, wobei sich aber die angegebene Rezeptur mit Dimethylaminboran, besonders bewährt hat.

Die Spülbäder nach dem Vorbehandlungs- und Aktivatorbad bestehen nach der bevorzugten Ausführungsform zu 100% aus Glykol bzw. einem anderen nicht ätzenden, organischen Quellmittel für Polyamide. Das Spülbad nach dem Beschleunigerbad besteht aus Wasser, weil sich nach diesem Spülbad die Behandlung in einem wäßrigen stromlosen Metallisierungsbad anschließt.

In einer vereinfachten Ausführungsform können bei dem neuen Vorbehandlungsverfahren nach dem Vorbehandlungsschritt die Folgestufen Aktivieren und Beschleunigen im wäßrigen Medium durchgeführt werden. In diesem Fall kann der weitere Prozeßverlauf nach dem Vorbehandlungsschritt nach dem Stand der Technik erfolgen.

Die auf diese Weise auf den Polyamidwerkstoffen erzeugten Metallaufgaben können gewünschtenfalls noch galvanisch verstärkt werden. Für diese elektrische Metallabscheidung eignen sich vor allem Cu , Ni , Cr , Au und Pt . Dabei empfiehlt es sich zunächst, eine galvanische Vorverstärkung bis zu Schichtdicken von ca. $20\ \mu\text{m}$ in schwach sauren oder basischen Galvanisierungsbädern, beispielsweise in Ni -Bädern bei $\text{pH}\ 5\text{--}6$, vorzunehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf sämtliche handelsübliche Polyamid-6- und Polyamid-6,6-Typen anwendbar. Es können sowohl füllstoffhaltige als auch ungefüllte Polyamide mit gleichem Erfolg behandelt werden. Füllstoffbeimischungen verkürzen je nach Anteil die erforderliche Ätzzeit gegenüber dem ungefüllten Polyamid.

Darüber hinaus sind extrem schlagfeste Substrate, wie mit Kautschuk-, Polyisopren- oder Polybutadien-Latices gepropfte oder gemischte Polyamide, bestens geeignet.

Beispiel 1

Eine $90 \times 150 \times 3\ \text{mm}$ starke glasfaserverstärkte (30% Glasfasern) Platte aus Polyamid-6 wurde in einem Vorbehandlungsbad mit einem Flammpunkt $> 110^\circ\text{C}$ fol-

gender Zusammensetzung:

64 Gew.-Teile CaCl_2 (wasserfrei) in
100 Vol.-Teilen Wasser gelöst, dazu
100 Vol.-Teile HCl (37%ig), und
800 Vol.-Teile Ethylenglykol (Glykol)

10 Min. bei 40°C behandelt.

Es folgte Spülen in Glykol bei Raumtemperatur (RT) 10
und anschließend die Aktivierung in einem Bad, beste-
hend aus

0,7 Gew.-Teilen PdCl_2 ,
7 Gew.-Teilen CaCl_2 (wasserfrei) und
1000 Vol.-Teilen Glykol.

Verweilzeit in diesem Bad 5 Min. bei RT. Der Flamm-
punkt der Aktivierungslösung liegt bei $\geq 100^\circ\text{C}$.

Nach erneutem Spülen in Glykol bei RT wurde die 20
Beschleunigung bei RT in einem Bad der folgenden Zu-
sammensetzung durchgeführt:

1,5 Gew.-Teile Dimethylaminboran krist. (DMAB),
1,5 Gew.-Teile NaOH -Plättchen und
1000 Vol.-Teile Glykol.

Darauffolgend wurde bei RT in Wasser sehr gründ-
lich gespült und dann in einem handelsüblichen hypo-
phosphithaltigen Vernickelungsbad der Fa. Blasberg 30
AG, Solingen, bei 30°C 15 Min. vernickelt. Es fiel auf,
daß die Vernickelung sehr gleichmäßig erfolgte. Die
Haftfestigkeit der Metallaufgabe, bestimmt durch die
Abzugskraft nach DIN 53 494, beträgt $\geq 60 \text{ N/25 mm}$.
Die galvanische Verstärkung von der o.a. Polyamid-Plat-
te für die Bestimmung der Abzugskraft wurde wie folgt
durchgeführt: 35

- a) eine halbe Minute Dekapieren in 10%iger H_2SO_4
- b) Spülen
- c) 5 Minuten im Halbglanznickelbad, Spannung 9 40
Volt, Badtemperatur 60°C
- d) Spülen
- e) eine halbe Minute Dekapieren
- f) 90 Minuten im Kupferbad; Spannung 1,9 Volt, 45
Badtemperatur 28°C
- g) Spülen

Es wurde eine Metallbeschichtung mit hervorragender
Haftung erhalten. Die Haftfestigkeit beträgt nach 50
DIN 53 494 60 N/25 mm.

Beispiel 2

Eine Kunststoffplatte mit den Abmessungen 55
90 x 150 x 3 mm aus glasfaserverstärktem Polyamid-6,6
wurde wie im Beispiel 1 beschrieben, behandelt mit dem
einzigsten Unterschied, daß die Verweilzeit im Vorbe-
handlungsbad bei 40°C auf 16 Min. ausgedehnt worden
ist.

Die Haftfestigkeit der galvanisch verstärkten Metall-
aufgabe beträgt nach DIN 53 494 ebenfalls 60 N/25 mm. 60

Beispiel 3

Ein Formteil aus einem mit 30 Gew.-% glasfaserver-
stärkten Polyamid-6 wurde nach Beispiel 1 vorbehan-
delt, aktiviert, sensibilisiert, auf chemischem Wege ver- 65

nickelt und dann galvanisch verstärkt. Der galvanische
Schichtenaufbau Ni/Cu/Ni/Cr wurde wie folgt erhalten:

- a) eine halbe Minute Dekapieren in 10%iger H_2SO_4
- b) Spülen
- c) 5 Minuten im Halbglanznickelbad; Spannung 4
Volt, Badtemperatur 60°C, abgeschiedene Halb-
glanznickelschicht: ca. 4 bis 5 μ
- d) Spülen
- e) eine halbe Minute Dekapieren
- f) 30 Minuten im Kupferbad, Spannung 1,9 Volt,
Badtemperatur 28°C, aufgebrauchte Kupferschicht
15 bis 16 μ
- g) Spülen
- h) eine halbe Minute Dekapieren
- i) 8 Minuten Glanznickelbad, Spannung 5,5 Volt,
Badtemperatur 52°C, abgeschiedene Nickelschicht
ca. 20 μ
- j) Spülen
- k) Tauchen in Oxalsäure (0,5%ige wäßrige Lösung)
- l) 3 Minuten Glanzchrombad, Spannung 4,5 Volt,
Badtemperatur 40°C, abgeschiedene Chromschicht
ca. 0,3 μ
- m) Spülen
- n) Entgiften in einer 40%igen Bisulfitlösung
- o) Spülen in destilliertem Wasser.

Der so metallisierte Formkörper wurde der Tempera-
tur-Wechselprüfung nach DIN 53 496 ausgesetzt, wobei
die Wärmelagerung bei + 110°C und die Kältelagerung
bei -40°C erfolgte. Die Metallaufgabe haftet an der
Formkörperoberfläche so fest, daß sie keine Verände-
rung zeigt.

Beispiel 4

Eine Platte mit den Abmessungen 90 x 150 x 3 mm
aus einem elastomermodifizierten Polyamid-6 mit dem
Handelsnamen Durethan® BKV 115 wurde, wie in Bei-
spiel 1 beschrieben, in dem Vorbehandlungsbad, beste-
hend aus CaCl_2 , Glykol und HCl (37%ig), bei 40°C 10
Min. lang behandelt. Danach wurde gründlich mit Was-
ser gespült und nachfolgend nach üblichen Methoden
der Kunststoffmetallisierung aktiviert, sensibilisiert und
dann das so vorbereitete Teil in einem stromlosen Nik-
kelbad mit einer gut leitenden Nickelschicht versehen.
Nach der galvanischen Verstärkung wurde nach DIN
53 494 eine Haftfestigkeit der Metallschicht von > 60
N/25 mm gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbereitung von Formteilen aus
Polyamiden für die nachfolgende haftfeste stromlo-
se Metallisierung, bestehend aus einer Vorbehand-
lung der Formteile in einer Lösung von Halogen-
iden von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe des
Periodensystems in einem nicht ätzenden, organi-
schen Quellmittel für Polyamide und aus der nach-
folgenden Aktivierung der Formteiloberflächen
mit einem an sich bekannten Aktivierungssystem
aus Elementen der 1. und/oder 8. Nebengruppe des
Periodensystems, dadurch gekennzeichnet, daß
als nicht ätzende organische Quellmittel zwei- oder
mehrwertige Alkohole mit einem Flammpunkt \geq
100°C und ein Zusatz einer anorganischen oder
organischen Säure und gegebenenfalls Wasser ein-
gesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenide von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems LiCl , CaCl_2 , MgCl_2 oder AlCl_3 oder ein Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt werden. 5
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß CaCl_2 eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Halogenide der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf die Gesamtmenge der Vorbehandlungslösung, eingesetzt werden. 10
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht ätzendes organisches Quellmittel Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin oder Diethylenglykol in Mengen von 60 bis 90 Gew.-Teilen, bezogen auf die Gesamtmenge der Vorbehandlungslösung, eingesetzt werden. 15
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht ätzendes organisches Quellmittel Ethylenglykol eingesetzt wird. 20
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Chloressigsäure und $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ -Sulfonsäure eingesetzt werden. 25
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige, 20 bis 37%ige HCl -Lösung eingesetzt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorbehandlungslösung 1 bis 10 Gew.-Teile der Säure, bezogen auf die Gesamtmenge der Lösung und gerechnet als wasserfreie Verbindung, zugesetzt werden. 30
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht ätzende organische Quellmittel auch als Lösungsmittel für das Aktivierungssystem umgesetzt wird. 35

40

45

50

55

60

65